

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-107761

(43)公開日 平成 6 年(1994) 4月19日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 18/50	NEE	8620-4 J		
18/08	NGP	8620-4 J		
18/16	NFU	8620-4 J		
C 0 8 J 9/14	CFF	9268-4 F		

// (C 0 8 G 18/50

審査請求 未請求 請求項の数 6 (全 12 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平4-256404

(22)出願日 平成 4 年(1992) 9 月25日

(71)出願人 000003126

三井東圧化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目 2 番 5 号

(72)発明者 山崎 聡

愛知県名古屋市南区丹後通 2 丁目 1 番地

三井東圧化学株式会社内

(72)発明者 山崎 文雄

愛知県名古屋市南区丹後通 2 丁目 1 番地

三井東圧化学株式会社内

(72)発明者 大久保 和彦

愛知県名古屋市南区丹後通 2 丁目 1 番地

三井東圧化学株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリオール組成物、およびそれを用いる硬質ポリウレタンフォームの製造方法

(57)【要約】

【構成】 活性水素化合物、ポリイソシアネート化合物、1, 1-ジクロロ-2, 2, 2-トリフルオロエタンおよび2, 2-ジクロロ-2-モノフルオロエタンのうちの少なくとも1種、水、エチレンジアミンにアルキレンオキサイドを付加したポリエーテルポリオールおよびアルカノールアミンにアルキレンオキサイドを付加したポリエーテルポリオールと芳香環および活性水素を有する開始剤にアルキレンオキサイドを付加したポリエーテルポリオールとのポリオール混合物、かつ、そのポリオール混合物1 g当たりの芳香環濃度が0. 55 mmol以上である活性水素化合物を用いて形成する硬質ポリウレタンフォーム用ポリオール組成物。

【効果】 上記ポリオール組成物を用いた硬質ポリウレタンフォームは低温における寸法収縮率が少なく、また、常温寸法変化率が少なく、機械強度も優れている。

Best Available Copy

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 活性水素化合物とポリイソシアネート化合物を発泡剤、触媒、整泡剤およびその他の助剤の存在下において反応させて形成する硬質ポリウレタンフォームの製造方法において、1、1-ジクロロ-2，2，2-トリフルオロエタンおよび2，2-ジクロロ-2-モノフルオロエタンのうちの少なくとも1種、水、上記活性水素化合物100重量部あたり、①エチレンジアミンにアルキレンオキシドを付加したポリエーテルポリオール1重量部以上、45重量部未満および②アルカノールアミンにアルキレンオキシドを付加したポリエーテルポリオールと芳香環および活性水素を有する開始剤にアルキレンオキシドを付加したポリエーテルポリオールとのポリオール混合物であり、かつ、そのポリオール混合物1g当たりの芳香環濃度が0.55mmol以上である活性水素化合物を用いる硬質ポリウレタンフォームを製造するためのポリオール組成物。

【請求項2】 ポリオール混合物の平均水酸基価が350～600mg KOH/gである請求項1記載のポリオール組成物。

【請求項3】 ①エチレンジアミンにアルキレンオキシドを付加したポリエーテルポリオール1重量部以上、45重量部未満および②アルカノールアミンにアルキレンオキシドを付加したポリエーテルポリオールと芳香環および活性水素を有する開始剤にアルキレンオキシドを付加したポリエーテルポリオールとのポリオール混合物で、かつ、そのポリオール混合物1g当たりの芳香環濃度が0.55mmol以上である活性水素化合物以外のポリオールが、多価アルコール、糖類から選ばれた少なくとも1種の化合物にアルキレンオキシドを付加したポリエーテルポリオールである請求項1記載のポリオール組成物。

【請求項4】 ①エチレンジアミンにアルキレンオキシドを付加したポリエーテルポリオール1重量部以上、45重量部未満および②アルカノールアミンにアルキレンオキシドを付加したポリエーテルポリオールと芳香環および活性水素を有する開始剤にアルキレンオキシドを付加したポリエーテルポリオールとのポリオール混合物であり、かつ、そのポリオール混合物1g当たりの芳香環濃度が0.55mmol以上である活性水素化合物を用い、1，1-ジクロロ-2，2，2-トリフルオロエタンおよび2，2-ジクロロ-2-モノフルオロエタンのうち少なくとも1種、水、触媒、整泡剤およびその他の助剤の存在下、ポリイソシアネート化合物と反応させてなる硬質ポリウレタンフォームの製造方法。

【請求項5】 ポリオール混合物の平均水酸基価が300～600mg KOH/gである請求項4記載の硬質ポリウレタンフォームの製造方法。

【請求項6】 ①エチレンジアミンにアルキレンオキシドを付加したポリエーテルポリオール1重量部以上、

45重量部未満および②アルカノールアミンにアルキレンオキシドを付加したポリエーテルポリオールと芳香環および活性水素を有する開始剤にアルキレンオキシドを付加したポリエーテルポリオールとのポリオール混合物で、かつ、そのポリオール混合物1g当たりの芳香環濃度が0.55mmol以上である活性水素化合物以外のポリオールが、多価アルコール、糖類から選ばれた少なくとも1種の化合物にアルキレンオキシドを付加したポリエーテルポリオールである請求項4記載の硬質ポリウレタンフォームの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明はポリオール組成物、およびそれを使用した硬質ポリウレタンフォームの製造方法に関する。さらに詳しくは、活性水素化合物とポリイソシアネート化合物を発泡剤、触媒、整泡剤およびその他の助剤の存在下において反応させて形成する硬質ポリウレタンフォームの製造方法において、上記発泡剤として、1，1-ジクロロ-2，2，2-トリフルオロエタンおよび2，2-ジクロロ-2-モノフルオロエタンのうちの少なくとも1種、水、上記活性水素化合物として、①エチレンジアミンにアルキレンオキシドを付加したポリエーテルポリオール1重量部以上、45重量部未満および②アルカノールアミンにアルキレンオキシドを付加したポリエーテルポリオールと芳香環および活性水素を有する開始剤にアルキレンオキシドを付加したポリエーテルポリオールとのポリオール混合物を用い、かつ、そのポリオール混合物1g当たりの芳香環濃度が0.55mmol以上であるポリオール組成物およびそれを用いた硬質ポリウレタンフォームの製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】硬質ポリウレタンフォームは、既存の断熱材料のなかでは、低密度で、かつ、優れた断熱性能を有し、スプレー法、注入法などのあらゆる成形方法での発泡が可能であるため、構造物、断熱材としてあらゆる方面に使用されている。

【0003】低温倉庫、冷凍車両、保温保冷工事の補修材、サッシ周りの充填材などに利用されている硬質ポリウレタンフォームは、コンパクトなスプレーガンで二液（ポリオール組成物、イソシアネート組成物）を混合しながら直接対象面に吹き付ける工法で製造されている。対象物の形状にそった施工が可能であること、施工後の断熱層には継ぎ目がなく、結露発生の恐れがないこと、および他の断熱材と比較して熱伝導率が低いこと、断熱厚みを従来の断熱材の施工厚みに対して1/2～2/3にすることが可能であることから、現場発泡による硬質ウレタンフォームの需要は大きく、フォームとしては低密度で、かつ、低温における寸法変化率の少ないものが要求されている。また、施工性の面から使用される原料

(ポリオール成分、イソシアネート成分)は低粘度のものが好ましい。

【0004】ビルや住宅の断熱材、構造材として使用されているラミネートボード状の硬質ポリウレタンフォームは不連続製造法により多段式プレスを利用した成形法が主である。注入方式は手動もしくはロボットによる自動注入で行われている。このように成形したボード状フォームについても低温寸法変化性のよいものが要求されている。

【0005】硬質ウレタンフォームは、通常ポリオール成分とポリイソシアネート成分とを、発泡剤、触媒、整泡剤、難燃剤およびその他の助剤の存在下において反応させることにより得られる。一般に、独立気泡を有する硬質ポリウレタンフォームは優れた断熱性能を得るために、上記発泡剤として、ガスの熱伝導率が極めて小さく、また、低沸点で、かつ常温で液体であり、不燃性、低毒性である等の優れた性質をもつトリクロロモノフルオロメタン(以下、CFC-11という)、トリクロロジフルオロメタン(以下、CFC-12という)が使用されている。

【0006】しかしながら、CFC-11、CFC-12等の特定フロンが大気中に放出されると、成層圏におけるオゾン層の破壊や温室効果による地表の温度上昇が生じるとされ、近年世界的環境問題となっている。先進国では1995年を目処にこれらCFC類の生産量および消費量を無くする動きがあり、その削減方法が大きな課題となっている。

【0007】このため、CFC-11やCFC-12などの特定フロンの代替品の開発が世界的規模でなされており、そのなかでヒドロクロロフルオロカーボン類である1,1-ジクロロ-2,2,2-トリフルオロエタン(以下、HCFC-123という)および2,2-ジクロロ-2-モノフルオロエタン(以下、HCFC-141bという)が有望な代替フロンとして報告されている。これらのフロンを用いた硬質ポリウレタンフォームについての検討が進められており、世界的環境問題の立場から代替フロンの使用は免れない状況である。特に、断熱性能を要求される分野では、ガスの熱伝導率の低いフロンを発泡剤として使用しなければ、電力消費量がかさみエネルギー問題にもつながる。更に、これらの代替フロンと共に安価な水を発泡剤として併用する方法についても検討が加えられている。

【0008】上記、HCFC-123およびHCFC-141bは、ウレタン樹脂に対する溶解性が高いことから低温における硬質ポリウレタンフォームの寸法変化率が大きい問題やCFC-11と比較し低密度になりにくいといった問題がある。

【0009】このため、代替フロン発泡系、特に、代替フロンの一部を水に置き換えた発泡剤系では、ポリオール成分のより一層の低粘度化が必要になると共に、硬質

ポリウレタンフォームを低密度にした時においても低温寸法安定性に優れたポリオールが必要になってくる。

【0010】特開平3-47823号公報にエチレンジアン-アルキレンオキサイド付加ポリオールを45重量%以上含む平均水酸基価250~550のポリオール、該ポリオール100重量部に対して低沸点ハロゲン化炭化水素系発泡剤45重量部以下と水1~6重量部からなる発泡剤、および整泡剤や触媒などの添加剤を含む組成物を、スプレー法によりポリイソシアネート化合物と混合して硬質ポリウレタンフォームを製造するためのポリオール組成物が提案されている。特に、低温における硬質ポリウレタンフォームと吹き付け面材との接着性の改良についての発明であるが、低密度における低温寸法変化率が大きい欠点がある。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、近年の環境問題に対し、特定フロン系発泡剤を全く使用せず、その代替としてHCFC-123、HCFC-141bの一部を水に置き換えた発泡剤系において施工性がよく、かつ、硬質ポリウレタンフォームを低密度にした際の低温寸法安定性を改良するポリオール組成物およびそれを用いた硬質ポリウレタンフォームの製造方法を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討し、特定のポリオールを使用すれば良いことを見出し、遂に本発明に至った。

【0013】即ち、本発明は、活性水素化合物とポリイソシアネート化合物を発泡剤、触媒、整泡剤およびその他の助剤の存在下において反応させて形成する硬質ポリウレタンフォームの製造方法において、1,1-ジクロロ-2,2,2-トリフルオロエタンおよび2,2-ジクロロ-2-モノフルオロエタンのうちの少なくとも1種、水、上記活性水素化合物100重量部あたり、①エチレンジアミンにアルキレンオキサイドを付加したポリエーテルポリオール1重量部以上、45重量部未満および②アルカノールアミンにアルキレンオキサイドを付加したポリエーテルポリオールと芳香環および活性水素を有する開始剤にアルキレンオキサイドを付加したポリエーテルポリオールとのポリオール混合物であり、かつ、そのポリオール混合物1g当たりの芳香環濃度が0.55mmol以上である活性水素化合物を用いて硬質ポリウレタンフォームを製造するためのポリオール組成物およびそれを用いる硬質ポリウレタンフォームの製造方法である。

【0014】活性水素化合物とは、有機化合物の分子内に酸素、窒素、硫黄原子に結合している水素原子を有している化合物の総称であり、また、ポリイソシアネート化合物とは、有機化合物の分子内にイソシアネート基を2以上有する化合物であり、活性水素化合物との付加反

応、二量化・三量化反応等を起こす性質を有する。

【0015】本発明に用いられるポリイソシアネート化合物としては、芳香族、脂肪族、脂環式ポリイソシアネートおよびそれらの変成物、二量体、三量体、例えばヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート（以下、IPDIという）、トリレンジイソシアネート（以下、TDIという）、ジフェニルメタンジイソシアネート（以下、MDIという）、キシリレンジイソシアネート（以下、XDIという）、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート（以下、MDI-CRという）、トリフェニルメチレントリイソシアネート、ウレチジオン、イソシアヌレート、変成（カルボジイミド）ジフェニルメタンジイソシアネート等が挙げられる。

【0016】上記ポリイソシアネート化合物のうち、毒性が低く、一般に硬質ポリウレタンフォームに使用されているMDI-CRが好ましい。その使用量は、ポリオール組成物中の活性水素の当量（ポリエーテルポリオールの水酸基の当量と水との当量の合計）に対するポリイソシアネート成分のイソシアネート基の当量が0.9～1.4当量が好ましい。更に、好ましくは1.0～1.2当量の範囲である。

【0017】本発明に用いるエチレンジアミンにアルキレンオキシドを付加したポリエーテルポリオールおよびアルカノールアミンにアルキレンオキシドを付加したポリエーテルポリオールはウレタンフォーム用ポリオールとして公知である。

【0018】アルキレンオキシドとしては、プロピレンオキシド、エチレンオキシド、ブチレンオキシド等が挙げられる。特に、プロピレンオキシド、エチレンオキシドが好ましい。

【0019】ポリエーテルポリオールの合成方法としては、所定量の開始剤および必要に応じてアルキレンオキシド重合触媒をオートクレーブに仕込み、窒素置換後、内温を80～120℃に昇温する。そして、所定量の分子量になるまでアルキレンオキシドの付加反応を行う。

【0020】重合触媒としては公知のものを使用して良く、例えば、水酸化化合物としては、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化セシウム等が挙げられる。また、アミン化合物としては、ジブチルアミン、ジメチルバルミチルアミン、テトラメチレンジアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等が挙げられる。

【0021】上記各触媒は、単独または2種類以上併用することが出来る。アミン化合物を用いた場合には、後処理が不要であるのに対して、水酸化化合物を用いた場合には、アルキレンオキシド付加重合後に、塩酸、磷酸、磷酸あるいは酢酸等の酸類による中和処理、生成した塩の濾過除去が必要である。

【0022】また、硬質ポリウレタンフォームはその使用用途によってポリエーテルポリオールの分子設計が必要である。特に、硬質ポリウレタンフォーム用ポリエーテルポリオールは分子量が小さいため、開始剤の影響が大きく、その選定には検討を要する。

【0023】一般に、スプレー発泡、ボード成形分野、特にスプレー発泡では用いるポリオール成分の開始剤としてアミン系化合物は必須である。

【0024】開始剤として用いられる脂肪族ポリアミン化合物としてはエチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン等がよく知られている。H C F C - 1 2 3 および H C F C - 1 4 1 b のうち少なくとも1種と水を用いた発泡剤系でのジエチレントリアミン、トリエチレントトラミンにアルキレンオキシド、特にプロピレンオキシド（以下、POという）を付加したポリエーテルポリオールとエチレンジアミンにPOを付加した同一水酸基価のポリエーテルポリオールのウレタンフォームの物性上の特徴として、前記2つのポリエーテルポリオールは高粘度な上、後者のポリエーテルポリオールより、低温（-20℃で24時間放置）におけるフォーム収縮密度（この場合、放置前と放置後の体積変化率が±3%以上になったときの密度を指す。）が高いといった欠点がある。

【0025】ジエチレントリアミンにPOを付加したポリエーテルポリオールはポリイソシアネート化合物との反応性が高いといった長所があるが、エチレンジアミンにPOを付加したポリエーテルポリオールと比較して上述した欠点が大きいため、その使用範囲は限定される。そのため、エチレンジアミンにアルキレンオキシドを付加したポリエーテルポリオールがよく使用されており、エチレンジアミン1モルに対して4モルのPOを付加したポリエーテルポリオールはウレタン基架橋剤としての効果が大きく、広範囲に渡って使用されている。しかし、このポリエーテルポリオールも高粘度であるため、単独使用は困難であり更にアルキレンオキシドを付加したポリエーテルポリオールとの併用が一般的である。

【0026】アルカノールアミンとしては、モノエタノールアミン、メチルエタノールアミン、エチルエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリイソプロパノールアミン等が挙げられる。特に、トリエタノールアミンにアルキレンオキシド（PO）を付加したポリエーテルポリオールは同じ水酸基価のエチレンジアミンにPOを付加したポリエーテルポリオールと比較し、ポリイソシアネートとの反応性が高く、低温におけるフォーム収縮密度も低くなる傾向にある。また、トリエタノールアミンにPOを付加したポリエーテルポリオールは低粘度であり、ポリオール成分の粘度低下への効果が大きい。

【0027】しかし、上記したエチレンジアミンとアルカノールアミンを開始剤としアルキレンオキサイドを付加したポリエーテルポリオールだけでは、HCFC-123およびHCFC-141bの一部を水に置き換えた発泡剤系での硬質ポリウレタンフォームの物性を満足させることが困難である。特に、HCFC-123やHCFC-141bはウレタン樹脂およびポリエーテルポリオールに対する溶解性がCFC-11と比較して大きいため、それらを用いて発泡した硬質ポリウレタンフォームを低温で放置すると、ガス状のフロンが液化することにより硬質ポリウレタンフォームの寸法変化率が大きくなるということが知られている。

【0028】そこで、HCFC-123、HCFC-141bへの耐溶解性に優れたウレタン樹脂を検討した結果、芳香環および活性水素を有する開始剤にアルキレンオキサイドを付加したポリエーテルポリオールに効果があり、ポリオール混合物の芳香環濃度が0.55mmol/g以上であると低温での収縮の少ないフォームが得られることが判明した。芳香環濃度が0.55mmol/g未満であると低温寸法変化率が大きく、実用的なフォームが得られない。

【0029】芳香環および活性水素を有する開始剤として、2,3-トリレンジアミン（以下、oTDAという）、2,4-トリレンジアミン（以下、mTDAという）、ジフェニルメタンジアミン（以下、MDAという）等の芳香族アミン類およびフェノール、クレゾール、ブチルフェノール、ノニルフェノール、クロロフェノール、レゾルシン、ヒドロキノン、カテコール、グアヤコール、ビスフェノールA、ビスフェノールS、ビスフェノールF（以下、BPFという）等のフェノール類とアルデヒド類、あるいは、 $\alpha$ 、 $\alpha'$ -ジクロロキシレンや $\alpha$ 、 $\alpha'$ -ジメトキシキシレン、あるいは、硫黄等とを通常の方法により反応させて得られる化合物も挙げられる。特に、フェノールとホルマリンとを反応させて得られるノボラック樹脂、レゾール樹脂は芳香環数が調節しやすい。また、フェノール類とホルマリン、ジエタノールアミンとを反応させて得られるマンニヒ塩基化合物も挙げられる。

【0030】上記芳香環および活性水素を有する開始剤にアルキレンオキサイドを付加したポリエーテルポリオールは、単独使用ではHCFC-123およびHCFC-141bの一部を水に置き換えた発泡剤系ではポリオール組成物の粘度が上昇し、スプレー発泡、ボード成形分野での使用が困難である。そこでエチレンジアミンにアルキレンオキサイドを付加したポリエーテルポリオールおよびアルカノールアミンにアルキレンオキサイドを付加したポリエーテルポリオール、その他多価アルコール、糖類から選ばれた少なくとも1種の化合物にアルキレンオキサイドを付加したポリエーテルポリオールとの混合ポリオールにつき検討した結果、混合ポリオール1

00重量部当たり、エチレンジアミンにアルキレンオキサイドを付加したポリエーテルポリオール1重量部以上、45重量部未満およびアルカノールアミンにアルキレンオキサイドを付加したポリエーテルポリオールと芳香環および活性水素を有する開始剤にアルキレンオキサイドを付加したポリエーテルポリオールとの混合ポリオールであって、かつ、そのポリオール混合物1g当たりの芳香環濃度が0.55mmol以上であれば低温寸法安定性に優れた硬質ポリウレタンフォームが得られることが判った。

【0031】エチレンジアミンにアルキレンオキサイドを付加したポリエーテルポリオールが45重量部以上であると、ポリオール混合物の低粘度化を維持したまま芳香族濃度を0.55mmol/g以上にすることが困難であり、芳香族濃度が2.0mmol/gになるとアルカノールアミンにアルキレンオキサイドを付加したポリエーテルポリオールの使用は必須である。

【0032】本発明に用いるポリオール組成物は上記ポリオール以外に他のポリオールと混合して用いることが出来る。他のポリオールとしては、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール等が挙げられる。ポリエーテルポリオールとしては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、グリセリン、ジグリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、デキストロース、ソルビトール、シュクロース等の2~8価の多価アルコールにアルキレンオキサイドを付加した化合物が挙げられる。

【0033】ポリエステルポリオールとしては、アジピン酸、フタル酸、コハク酸等の多官能カルボン酸とエチレングリコール、ブルビレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン等の多官能水酸基化合物との重縮合や環状エステル化合物と多官能水酸基化合物との重縮合により得られる化合物が挙げられる。これらのポリオールの水酸基価は200~800mg KOH/gが好ましい。

【0034】硬質ポリウレタンフォームは上述したポリオールとポリイソシアネート化合物を発泡剤、触媒、整泡剤およびその他の助剤の存在下において反応させて製造される。本発明のポリオール組成物で用いる発泡剤としては、HCFC-123およびHCFC-141bのうちの少なくとも1種と水を用いる。

【0035】ポリオール混合物100重量部に配合する水以外の発泡剤使用量は1~45重量部、特に、10~40重量部であり、かつ、水の使用量は1~6重量部、特に1~5重量部が実用的な硬質ポリウレタンフォーム密度から好ましい。

【0036】触媒としては、アミン系触媒、有機金属触媒が挙げられ、これらは単独、2種以上混合して使用しても良い。

10

20

30

40

50

【0037】アミン系触媒としては、トリエチルアミン、N、N-ジメチルシクロヘキシルアミン、N、N、N'、N'、-テトラメチルエチレンジアミン、N、N、N'、N'、-テトラメチルプロパン1、3-ジアミン、N、N、N'、N'、-テトラメチルヘキサン-1、6-ジアミン、N、N、N'、N'、N''-ペンタメチルジエチレントリアミン、N、N、N'、N''、N''-ペンタメチルジプロピレントリアミン、テトラメチルグアニジン、トリエチレンジアミン、N、N'-ジメチルピペラジン、N、-メチル、N'-（2ジメチルアミノ）-エチルピペラジン、N-メチルモルホリン、N・（N'、N'-ジメチルアミノエチル）-モルホリン、1、2-ジメチルイミダゾール、ジメチルアミノエタノール、ジメチルアミノエトキシエタノール、N、N、N'-トリメチルアミノエチル-エタノールアミン、N-メチル-N'-（2ヒドロキシエチル）-ピペラジン、N-（2-ヒドロキシエチル）モルホリン、ビス（2-ジメチルアミノエチル）エーテル、エチレンジリコールビス（3-ジメチル）-アミノプロピルエーテル等が挙げられる。

【0038】有機金属触媒としては、スタナスオクトエート、ジブチルチンジアセテート、ジブチルチンジラウレート等が挙げられる。

【0039】触媒の使用量としては、ポリエーテルポリオール成分100重量部に対して0.01~5重量部が良い。

【0040】整泡剤としては、従来公知の有機珪素系界面活性剤であり、例えば、日本ユニカー社製のL-501、L-532、L-540、L-544、L-3550、L-5302、L-5305、L-5320、L-5340、L-5410、L-5420、L-5421、L-5710、SZ-1642等、東レ・シリコン社製のSH-190、SH-192、SH-193、SH-194、SH-195、SH-200、SPX-253等、信越シリコン社製のF-114、F-121、F-122、F-220、F-230、F-258、F-260B、F-317、F-341、F-345等、東芝シリコン社製ではTFA-4200、TFA-4202等が挙げられる。

【0041】これらの整泡剤の使用量は、ポリエーテルポリオール成分100重量部に対して0.7~3重量部が良い。0.7重量部より小さいと、得られるポリウレタンフォームのセルが荒くなる傾向にある。また、3重量部より多く使用してもポリウレタンフォームの物性上特に問題はないが、コスト的に不利である。

【0042】その他の助剤としては難燃剤、粘度調整剤、充填剤、安定剤等がある。難燃剤としては、含ハロゲン磷酸エステル化合物が好ましく、例えば、トリス（2-クロロプロピル）ホスフェート、トリス（ジクロロプロピル）ホスフェート、トリス（ジプロモプロピ

ル）ホスフェート、トリス（2、2-クロロエチル）ホスフェート、大八化学社製CR-505およびCR-507、モンサント化学社製Phosagard 2XC-20およびC-22-R（Phosagardはモンサント化学社商標）、ストーファー化学社製Fyrol 16（Fyrolはストーファー化学社商標）等が挙げられる。

【0043】これらの難燃剤の使用量は5~30重量部が良い。更に好ましくは7重量部から20重量部である。5重量部より少ないと得られたポリウレタンフォームの難燃効果が少ない。30重量部より多くなるとコスト的に不利であるばかりでなく、得られたポリウレタンフォームの物性も低下する傾向にある。

【0044】粘度調整剤としては、ポリエーテルポリオール成分の平均水酸基価を上げず、かつ、ポリウレタンフォーム物性を低下させないような化合物が良い。例えば、プロピレンカーボネートやエチレンカーボネートのようなアルキレンカーボネートをポリオール組成物に添加する方法がある。（USP-5102923、EP-389098、EP-364113、EP-361764、EP-276452、USP-4731427、USP-4500655等）その使用量はポリエーテルポリオール成分に対して5重量%~15重量%が好ましい。5重量部より少ないと低粘度効果が少なく、15重量部より多いとポリウレタンフォーム物性の低下を招く。

【0045】また、ポリオキシエチレングルコールジメチルエーテルも使用できる。Fluka Chemikaより市販されているPolyethyleneglycol 400 dimethylether、Polyethyleneglycol 500 dimethyletherあるいは、日曹油化社製のミラックスFBE-30がある。特開平4-18432号公報で提案されている低級脂肪酸エステル化合物も使用できる。

【0046】さらに、一般的に使用されている可塑剤、ジオクチルフタレート、ジオクチルアジベート等も使用可能であるが、樹脂骨格のガラス転移温度の低下が上記粘度調整剤と比較し、大きいためその使用量は10重量%より少ないほうが好ましい。

【0047】上記した粘度調整剤は単独、2種類以上混合して使用しても良く、その使用量はポリエーテルポリオール成分100重量部に対して0~20重量部が好ましい。20重量部より多く含有させると得られるポリウレタンフォームの物性上好ましくない。

【0048】充填剤としては、シリカ、メラミン、炭酸カルシウム、ウォラストナイト、カーボン繊維等のフェラーが挙げられる。また、安定剤としては、一般的な酸化防止剤、紫外線吸収剤等が挙げられる。

【0049】

【実施例】以下、実施例により本発明を説明する。尚、



ポリエーテルポリオールの水酸基価、水分量および粘度の測定はJIS K1557に従った。

【0050】参考例1

エチレンジアミン（以下、EDAという）360gを温度計・攪拌装置を装着した2リットルオートクレーブに仕込み、窒素置換後95℃に昇温した。350r. p. m. の回転数で攪拌しながらプロピレンオキシド（以下、POという）1423.2gを100±5℃の範囲で2時間かけて装入した。3時間内圧反応後、系中の未反応POを減圧除去した。水酸基価755mg KOH/g、粘度50,000cps/25℃のポリエーテルポリオール1750gを得た。得られたポリオールをAとする。

【0051】参考例2

EDA 210.1gとを温度計・攪拌装置を装着した2リットルオートクレーブに仕込み、窒素置換後内温100℃に昇温した。350r. p. m. の回転数で攪拌しながらPO 812.3gを100±5℃の範囲で2時間かけて装入した。2.5時間内圧反応後、オートクレーブ内を窒素置換し、純度96%のKOH 5.3g添加した。再度、窒素置換を行い、723.4gのPOを3時間かけて装入した。4時間内圧反応後、系中の未反応POを減圧除去し、仕込んだKOHと等モルの磷酸で中和した後、塩を濾別して除去した。水酸基価453mg KOH/g、粘度3,850cps/25℃のポリエーテルポリオール1695gを得た。得られたポリオールをBとする。

【0052】参考例3

ノニルフェノール（以下、NPという）1356.8gとジエタノールアミン（以下、DEOAという）1360gを温度計・攪拌装置を装着した5リットルオートクレーブに仕込み、窒素置換後内温25℃とした。オートクレーブにメタリングポンプにて37%ホルマリン（以下、HCHOという）水溶液 751.3gを0.8時間かけて滴下した。滴下終了後、内温を55±5℃に昇温し、2時間反応させた後、更に110±5℃に昇温し、4時間反応させた。反応後、95℃まで冷却し、6.5時間かけて減圧脱水を行った。水酸基価683.5mg KOH/g、粘度49,000cps/25℃、水分0.04重量%であった。

【0053】次に、このマンニッヒ塩基混合物1207.5gとジメチルエタノールアミン（以下、DMEAという）5.36gとを温度計・攪拌装置を装着した2リットルオートクレーブに仕込み、窒素置換後内温100℃に昇温した。350r. p. m. の回転数で攪拌しながらPO 578.8gを100±5℃の範囲で1.2時間かけて装入した。4.5時間内圧反応後、系中の未反応POを減圧除去した。水酸基価480mg KOH/g、粘度17,500cps/25℃のポリエーテルポリオール1695gを得た。得られたポリオールをC

とする。

【0054】参考例4

トリエタノールアミン（以下、TEOAという）1639gと純度96%のNaOH 10.3gを温度計・攪拌装置を装着した5リットルオートクレーブに仕込み、窒素置換後内温内温100℃に昇温した。350r. p. m. の回転数で攪拌しながらPO 2475gを100±5℃の範囲で2.5時間かけて装入した。2.5時間内圧反応後、系中の未反応POを減圧除去し、NaOHと等モルの磷酸で中和した後、塩を濾別して除去した。水酸基価460mg KOH/g、粘度355cps/25℃のポリエーテルポリオール4005gを得た。得られたポリオールをDとする。

【0055】参考例5

TEOA 1749gと純度96%のNaOH 4.3gを温度計・攪拌装置を装着した5リットルオートクレーブに仕込み、窒素置換後内温内温100℃に昇温した。350r. p. m. の回転数で攪拌しながらPO 2451gを100±5℃の範囲で2.5時間かけて装入した。3時間内圧反応後、系中の未反応POを減圧除去し、NaOHと等モルの磷酸で中和した後、塩を濾別して除去した。水酸基価501mg KOH/g、粘度350cps/25℃のポリエーテルポリオール4100gを得た。得られたポリオールをEとする。

【0056】参考例6

ビスフェノールFを含有するフェノール樹脂（三井東圧化学（株）製銘柄VR）270.1gとジイソプロパノールアミン 345.2gおよびDMEA 3.9gとを温度計・攪拌装置を装着した2リットルオートクレーブに仕込み、窒素置換後内温100℃に昇温した。350r. p. m. の回転数で攪拌しながらPO 684.7gを100±5℃の範囲で1.4時間かけて装入した。3.5時間内圧反応後、系中の未反応POを減圧除去した。水酸基価436mg KOH/g、粘度6,050cps/25℃のポリエーテルポリオール1242gを得た。得られたポリオールをFとする。

【0057】参考例7

ノボラック型フェノール樹脂（三井東圧化学（株）製銘柄#2000）392gとTEOA 414.3gおよびDMEA 4.8gとを温度計・攪拌装置を装着した2リットルオートクレーブに仕込み、窒素置換後内温100℃に昇温した。内温105℃で2時間フェノール樹脂を溶解させた後、350r. p. m. の回転数で攪拌しながらPO 672.5gを100±5℃の範囲で3.5時間かけて装入した。3.5時間内圧反応後、系中の未反応POを減圧除去した。水酸基価466mg KOH/g、粘度23,000cps/25℃のポリエーテルポリオール1420gを得た。得られたポリオールをGとする。

【0058】参考例8

mTDA 1230gを温度計・攪拌装置を装着した9リットルオートクレープに仕込み、窒素置換後、オートクレープの内圧を1.4kg/cm<sup>2</sup>Gまで窒素で加圧し、内温100℃に昇温した。250r. p. m. の回転数で攪拌しながらエチレンオキサイド（以下、EOという）1220gを100±5℃の範囲で2.4時間かけて装入した。1.5時間内圧反応後、系中の未反応EOを減圧除去し、窒素置換後、ジエタノールアミン 219.9gとプロピレングリコール 42.6gおよびDMEA 18gを装入し、PO 2827.9gを3時間かけて装入し、3時間内圧反応を行った。その後、系中の未反応POを減圧除去した。水酸基価477mg KOH/g、粘度16,600cps/25℃のポリエーテルポリオール 5260gを得た。得られたポリオールをHとする。

#### 【0059】参考例9

MDA（三井東圧化学（株）製銘柄MDA-220）365.9gとTEOA 365.9gおよびDMEA 8.1gを温度計・攪拌装置を装着した2リットルオートクレープに仕込み、窒素置換後内温内温100℃に昇温した。350r. p. m. の回転数で攪拌しながらPO 1068.2gを100±5℃の範囲で2.5時間かけて装入した。5.5時間内圧反応後、系中の未反応POを減圧除去した。水酸基価473mg KOH/g、粘度8,450cps/25℃のポリエーテルポリオール1750gを得た。得られたポリオールをIとする。

#### 【0060】参考例10

ビスフェノールFを含有するフェノール樹脂（三井東圧化学（株）製銘柄VR）1911.1gとTEOA 477.8gおよびDMEA 18.9gとを温度計・攪拌装置を装着した5リットルオートクレープに仕込み、窒素置換後内温110℃に昇温した。350r. p. m. の回転数で攪拌しながらPO 1811.4gを110±5℃の範囲で2.1時間かけて装入した。1時間内圧反応後、系中の未反応POを減圧除去した。水酸基価380mg KOH/g、粘度88,000cps/25℃のポリエーテルポリオール3890gを得た。得られたポリオールをJとする。

#### 【0061】参考例11

ソルビトール 691.7gとTEOA 461.1gおよびDMEA 24gを温度計・攪拌装置を装着した5リットルオートクレープに仕込み、窒素置換後内温内温110℃に昇温した。350r. p. m. の回転数で攪拌しながらPO 2847.2gを110±5℃の範囲で4時間かけて装入した。3時間内圧反応後、系中の未反応POを減圧除去した。水酸基価470mg KOH/g、粘度4360cps/25℃のポリエーテルポリオール3860gを得た。得られたポリオールをKとする。開始剤、PO、EO重量比及び分析値を〔表1〕にまとめて記す。

#### 【0062】

#### 〔表1〕



参考例	ポリオール	開始剤*	開始剤重量比	アルキレンオキサイド(重量部)	水酸基価(mgKOH/g)	粘度(cps/25℃)	芳香環濃度(mmol/g)
1	A	EDA	1	PO(100)	755	50000	0
2	B	EDA	1	PO(100)	453	3850	0
3	C	NP/HCHO/DEOA	1/1.5/2.1	PO(100)	480	17500	1.97
4	D	TEOA	1	PO(100)	460	355	0
5	E	TEOA	1	PO(100)	501	350	0
6	F	VR/DIPA	1/1.28	PO(100)	436	6050	1.96
7	G	#2000/TEOA	1/1	PO(100)	460	23000	2.72
8	H	mTDA/DEOA/PG	1/0.18/0.035	EO(30) PO(70)	477	16600	1.79
9	I	MDA/TEOA	1/1	PO(100)	473	8450	2.11
10	J	VR/TEOA	1/0.25	PO(100)	380	88000	4.47
11	K	Sor./TEOA	1/0.67	PO(100)	470	4360	0

注>アルキレンオキサイドのうち、( ) 内数値は全アルキレンオキサイド分子量中のPOまたはEOが占める重量%、アルキレンオキサイド付加順序も示している。

水酸基価、粘度の測定は JIS K-1557 に従った。

\* NP: ノニルフェノール      HCHO: ホルマリン

DEOA: ジエタノールアミン

VR: ビスフェノールFを含有するフェノール樹脂(三井東圧化学(株) 製銘柄名)

PG: プロピレングリコール      Sor.: ソルビトール

DIPA: ジイソプロパノールアミン

# 2000: ノボラック型フェノール樹脂(三井東圧化学(株) 製銘柄名)

#### 【0063】実施例1~7、比較例1~2

上記ポリオール100gに対してシリコーン整泡剤SZ-1642(日本ユニカー社品)1.5g、トリス(2-クロロプロピル)ホスフェート(以下、TCPPという)15g、粘度調整剤としてポリエチレングリコール500ジメチルエーテル(Fluka Chemika社品)5gを加えた後、HCF C-123、HCF C-141bおよび水を〔表2〕および〔表3〕に示した配合量混合し、レジン原液を造り、15℃に調整した。

【0064】これに15℃に温度調整したポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート(三井東圧化学(株) 製コスモネートM-100 NCO%31.5)を〔表

2〕および〔表3〕に示した量加え、6000r.p.m.の回転数を持つ攪拌機で、5秒急速混合した。この混合物を直ちに縦25cm×横25cm×高さ10cmの木製ボックスに注入し、フリー発泡させ、発泡開始後のクリームタイム、ゲルタイムを測定した。また、室温で24時間放置後のポリウレタンフォームからサンプルを切り出して、JIS K 7220の方法に準じて圧縮強度(発泡平行方向(縦方向)、発泡垂直方向(横方向))を、また、ASTM D 2126の方法に準じて常温寸法安定性(22℃で24時間放置後のフォームの体積変化率)、低温寸法安定性(-20℃で24時間放置後のフォームの体積変化率)を測定した。〔表

2) および〔表3〕に発泡結果を示す。

\*〔表2〕

〔0065〕

\*

		実施例				
		1	2	3	4	5
ポリオール (g)	A	8	--	--	--	--
	B	32	40	2	30	30
	C	--	--	50	--	--
	D	--	--	--	--	20
	E	21	30	--	--	--
	F	--	--	--	--	--
	G	--	--	48	50	--
	H	--	--	--	--	50
	I	--	--	--	--	--
	J	42	30	--	--	--
	K	--	--	--	20	--
平均水酸基価 (mgKOH/g)		426	444	473	462	467
ポリオール混合物芳香環濃度 (mmol/g)		1.88	1.34	2.35	1.36	0.89
SZ-1642 (g)		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
TCPP (g)		15	15	15	15	15
ポリエチレングリコール500ジメチルエーテル (g)		5	5	5	5	5
H <sub>2</sub> O		2	2	2	2	2
HCFC-123		--	--	28.6	--	--
HCFC-141b		21.5	24.1	--	24.0	24.5
コスモネートM-100 (g)		138.4	142.9	150.1	147.7	146.7
NCOインデックス		105	105	105	105	105
密度 (kg/m <sup>3</sup> )		28.7	28.3	29.8	28.5	28.7
反応性	クリームタイム	15	11	15	18	14
	ゲルタイム	64	55	72	88	90
常温寸法安定性*1		-0.61	-0.92	-0.93	-1.69	-0.61
低温寸法安定性*2		-0.90	-1.82	-2.10	-1.85	-0.57
圧縮強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	縦	2.17	2.06	2.12	2.01	2.19
	横	0.69	0.58	0.63	0.58	0.73

注&gt;反応性の単位は秒である。

\*1: 22℃で24時間放置前と放置後のフォームの体積変化率である。

\*2: -20℃で24時間放置前と放置後のフォームの体積変化率である。

圧縮強度の測定はJIS K 7220の方法に従った。

〔0066〕

〔表3〕

		実施例		比較例	
		6	7	1	2
ポリオール (g)	A	--	--	100	80
	B	30	35	--	--
	C	--	--	--	--
	D	20	35	--	--
	E	--	--	--	--
	F	--	30	--	--
	G	--	--	--	--
	H	--	--	--	--
	I	50	--	--	20
	J	--	--	--	--
	K	--	--	--	--
平均水酸基価 (mgKOH/g)		462	450	453	457
ポリオール混合物芳香環濃度 (mmol/g)		1.06	0.59	0	0.42
SZ-1642 (g)		1.5	1.5	1.5	1.5
TCPP (g)		15	15	15	15
ポリエチレングリコール500ジメチルエーテル (g)		5	5	5	5
H <sub>2</sub> O		2	2	2	2
HCFC-123		--	--	--	--
HCFC-141b		23.2	24.0	24.2	24.3
コスモネートM-100 (g)		147.4	143.4	143.4	146.0
NCOインデックス		105	105	105	105
密度 (kg/m <sup>3</sup> )		29.5	28.5	28.6	28.5
反応性	クリームタイム	13	12	14	14
	ゲルタイム	56	58	55	53
常温寸法安定性*1		-1.25	-0.95	-4.62	-1.76
低温寸法安定性*2		-1.83	-1.23	-38.5	-18.1
圧縮強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	縦	2.48	2.05	1.78	1.88
	横	0.75	0.68	0.56	0.55

注>反応性の単位は秒である。

\*1: 22℃で24時間放置前と放置後のフォームの体積変化率である。

\*2: -20℃で24時間放置前と放置後のフォームの体積変化率である。

圧縮強度の測定はJIS K 7220の方法に従った。

【0067】

【発明の効果】本発明のポリオール組成物は、環境問題になっている特定フロン系発泡剤を全く使用せず、HCFC-123やHCFC-141bの使用量を減らすことができ、かつ、低粘度で作業性がよいものである。ま

た、本発明のポリオール組成物を用いた硬質ポリウレタンフォームはフォーム密度を維持した状態で寸法変化率、特に低温における寸法収縮率が少なくなり、実用的なポリウレタンフォームが得られる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 0 8 G 101:00)

C 0 8 L 75:04

(72)発明者 伊豆川 作

愛知県名古屋市南区丹後通2丁目1番地  
三井東圧化学株式会社内

(72)発明者 浅井 清次

愛知県名古屋市南区丹後通2丁目1番地  
三井東圧化学株式会社内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**